台灣農業化學與食品科學（中華民國九十三年四月／第四十二卷第二期：第一一六至一二四頁）
Taiwanese Journal of Agricultural Chemistry and Food Science (April, 2004) 42(2): 116-124

三種分析方法在測定肥料中有機質含量之適宜性評估

陳仁炫[1*] 蔡蕙芳[2] 林毓雯[3]

[1] 國立中興大學土壤環境科學系
[2] 經濟部標準檢驗局台中分局
[3] 行政院農委會農業試驗所農化組

（接受刊載日期：中華民國九十二年九月二十三日）

土壤有機質含量一般被視為土壤肥力的指標，且可藉此評估土壤生產力的高低。有機質肥料的適當施用是最直接且可顯著提高土壤有機質含量的方法。有機質肥料中有機質含量的測定方法甚多，惟各有其缺點而影響其正確性。本研究之目的在比較並評估三種有機質含量測定法 (乾灰化法、濕氧化法和元素分析法) 在測定不同種類的植物性、動物性和腐植酸類肥料的有機質或有機碳含量之適宜性，並比較三種方法之測值間的關係，以建立最適宜的有機質含量測定法。結果顯示，雖然乾灰化法的取樣量比濕氧化法和元素分析法多，且由於取樣不均所造成的試驗誤差相對較小，但本試驗以乾灰化法測定非有機質之碳酸鹽肥料時，亦可測得有機質含量 (LOI)，是故將乾灰化法所損失之重量視為有機質含量的作法並不十分正確。試驗結果亦顯示，若在濕氧化法之操作過程中，將液溫維持 150℃，繼續加熱五分鐘所測得之可氧化有機碳 (OXC (heating)) 值與由元素分析法所得之全有機碳 (TOC) 測值極為相近，且可由 OXC (heating) 值代入 TOC = 0.995 OXC (heating) + 0.42 ($R^2 = 0.97^{**}$)方程式而估算有機質肥料之全有機碳量。本試驗結果亦顯示，植物類、動物類和腐植酸類有機質肥料的 LOI/TOC 及 LOI/OXC (heating) 比並非定值，故以傳統上將 Walkey-Black 濕氧化法測得之 OXC 或 OXC (heating) 測值乘以定值來估算有機質含量的方式，並無法正確的反映有機質的實際含量。利用元素分析法雖可測得有機質肥料之全有機碳含量，但該法使用的樣品量極少，且因樣品均質性較差，因此，測值變異值較大，且必需有昂貴之元素分析儀的配置，故綜合本試驗的結果，目前國家標準 (CNS) 所使用的乾灰化法的測值，並不能反映實際有機質肥料的有機質含量，而加熱濕氧化法之 OXC (heating) 測值與有機質肥料之全有機碳含量極為接近，故以有機碳含量作為有機質肥料之品目標準將比有機質含量有意義。

關鍵字：有機質含量，乾灰化法，濕氧化法，元素分析法。

Evaluation of the Suitability of Three Analysis Methods for Determining Organic Matter Contents in Fertilizers

Jen-Hshuan Chen[1]*, Hui-Fang Tsai[2] and Yu -Wen Lin[3]

[1] *Department of Soil and Environmental Sciences, National Chung-Hsing University, Taichung, Taiwan*
[2] *Bureau of Standards, Metrology and Inspection, Taichung Branch, Taiwan*
[3] *Division of Agricultural Chemistry, Taiwan Agriculture Research Institude, Taichung, Taiwan*

(Accepted for publication: September 23, 2003)

The content of organic matter in soil can be regarded as an index of soil fertility and also can be used to evaluate the productivity of soil. Therefore, organic fertilizer addition is the most direct and useful practice for increasing soil organic matter content. Several methods have been used to measure the contents of organic matter in organic fertilizers, but all of them have disadvantages in terms of measurement. The objectives of this study were to compare and evaluate the suitability of three commonly used methods (the dry ash method, wet oxidation method, and elemental analysis method) for determining the contents of organic matter or organic carbon in organic fertilizers, and for developing the most suitable analysis method. Results showed that although the variance of measurement was less for the dry ash method than for the other two methods due to its larger sample size, the LOI values were also dertermined from fertilizers containing carbonate. Therefore, the assumed loss of weight in organic fertilizers as the dry ash method was used to measure the organic matter content was no correct. Results also showed that the OXC (heating) values, which were determined as the liquid temperature was kept at 150℃ for five minutes, were close to

* Corresponding author. E-mail: jhchen@dragon.nchu.edu.tw

the values of TOC obtained using the elemental analysis method. Therefore, the OXC (heating) values could be converted into TOC values using the equation TOC = 0.995 OXC (heating) + 0.42 (R^2 = 0.97**). No constant values of LOI/TOC or LOI/OXC (heating) were found for plant-type, animal-type, or humic acid-type organic fertilizers, so it was critical for common mean that using the values of OXC or OXC (heating) time a constant value to get the contents of organic matter in organic fertilizers. Although the TOC content could be determined using the elemental analysis method, the variance of measurement tended to be higher because of the sample size is small as well as samples usually are heterogeneous, and expensive equipment was needed in this method. It was concluded that the LOI value measured using the dry ash method, which is suggesded to be the official method by CNS (Chinese National Standards), could not be regarded as the true content of organic matter in an organic fertilizer, and that the OXC (heating) value determined using the wet oxidation method was close to the content of total organic carbon in organic fertilizer. Therefore, it is better to use the content of total organic carbon as the standard item for organic fertilizers rather than the assumed content of organic matter determined using the dry ash method.

Key words: Organic matter content, Dry ash method, Wet oxidation method, Elemental analysis method.

前　　言

Gregorich 等人[1] 提出有機質含量是土壤品質之重要指標，且與土壤肥力有密切關係。Bauer 與 Black[2] 指出土壤有機質含量高的土壤，其生產力通常較高，因此，建議可藉由土壤有機質含量的高低來評估土壤生產力的良窳。有機質肥料的施用已知為增加土壤有機質含量的重要策略。

常被用於檢測肥料或土壤中有機質(organic matter, OM)含量的方法，包括(1)乾灰化法或稱燃燒失重法，其測值常以 LOI (loss-on-ignition)表示[3-7]。鄭等人[8] 指出以乾灰化法測定土壤有機質含量時，由於土壤黏粒中的層間水合水或是土壤中的碳酸鹽物質，會在高溫下造成水分與二氧化碳的損失而高估了有機質含量，然在堆肥樣品中，由於沒有黏粒成分，因此，層間水的干擾應不存在。許多學者提出以不同的灰化溫度既可將有機質全部燃燒又可避免碳酸鹽的干擾[3,6,9]；(2)乾燒法(dry combustion method)[8,10-13]。乾燒法之處理過程為先將樣品用鹽酸處理，去除碳酸鹽後，再置於燃燒爐管，利用高溫(> 1,000 ℃)燃燒樣品，將樣品中的有機碳轉換成二氧化碳，釋放出的二氧化碳被吸收塔中的 NaOH 所吸收，由反滴定 NaOH 的減少量便可計算出樣品中之有機碳含量[14]；(3)濕氧化法(wet oxidation method)[7,10,15-18]。Walkley-Black 濕氧化法是最被廣泛用來測定有機碳的方法，唯此濕氧化法是利用 $K_2Cr_2O_7$ 及 H_2SO_4 之熱混合液將土壤中之有機碳氧化，然而，加入的濃硫酸所產生之熱度往往不足以使全部之有機碳完全氧化，僅能測得可被氧化之有機碳(oxidizable organic carbon, OXC)，而無法完全測得全有機碳(total organic carbon, TOC)[7-8,18]。有些研究指出土壤中若有 Cl^-、Fe^{2-}、S^{2-}及 Mn^{2-}等干擾因子存在時，會對濕氧化法產生干擾現象而影響有機碳之測值[10,15,19-20]；(4)元素分析法(elemental analysis method)[7-8,10,17-18,21-22]。Giovannini 等人[21] 指出以全自動元素分析儀測定所得之碳量，係包括有機態碳及無機態碳兩者。他們認為有機物質在 500 ℃下可完全氧化，而無機之碳酸鹽則需在溫度高於 500 ℃後才開始被分解，而至 1,100 ℃時始分解完成，故可利用不同之溫度來區分質材中有機態碳和無機態碳的含量。Navarro 等人[7] 認為元素分析法是一種迅速、可靠、正確且能克服碳酸鹽-碳(carbonate-carbon)間干擾的一種全自動微分析法。

一般而言，土壤或肥料中的有機質含量，常以有機碳測值乘上一個轉換因子(conversion factor)而得。許多研究顯示有機質材料的來源和種類的不同，常會左右有機碳含量與有機質含量間之轉換因子；如 Broadbent[23] 建議轉換因子可為 1.9-2.5，Ponomareva 與 Platnikova[24] 則指出應為 1.9-2.0。Nelson 與 Sommers[10] 指出由於有機質平均含 58%之有機碳，故其轉換因子應為 1.724。Amacher 等人[25] 在探討 Louisiana 土壤之有機質含量時，提出若採用 1.724 為有機碳與有機質的轉換因子，其數值可能太低，同時他們發現不同地區及不同類型之土壤樣本的轉換因子亦不相同，故他們認為轉換因子應由實測數據來決定較為合理，進而建議宜採用迴歸係數(regression coefficients)的方式由有機碳的測值換算成有機質含量。

目前有關含有機質之肥料及複合肥料[26] 中有機質含量的檢測，經濟部標準檢驗局係參照肥料檢驗法—泥炭及腐植質材料之測定法[27]，以乾灰化法(550-600 ℃)測定其有機質含量(乾基計)，然此種方法可能會因肥料中含碳酸鹽或含揮發性物質而造成測值的高估。本研究

之目的在於比較並評估較常用之乾灰化法、濕氧化法及元素分析法在測定不同種類及不同來源特性之有機質肥料中有機質含量的適宜性，以作為建立肥料中有機質含量的標準分析方法的參考依據。

材 料 與 方 法

一、供試材料：

包括植物性和動物性有機質肥料兩大類，另取含碳酸鹽肥料以評估無機碳對測定方法之測值影響。

1. 植物性有機質肥料：包括油粕類肥料與腐植酸兩大類。
   (a) 油粕類肥料：包括苦茶粕(tea seed meal，大陸進口)、米糠粕(rice bran meal，國產)、大豆粕(soybean meal，福壽公司，彰化，臺灣)、篦麻粕(castor pomace meal，印度進口)、菜籽粕(rapeseed meal，印度進口)、花生粕(peanut meal，印度進口)及芝麻粕(sesame meal，福壽公司，彰化，臺灣)等七種。
   (b) 腐植酸類肥料：包括肥料級腐植酸(美國進口)、試藥級腐植酸(林純藥工業株式會社，大阪，日本)及肥料級腐植酸鉀(廣嘉實業公司，臺北，臺灣)。
2. 動物性有機質肥料，包括魚粉(fish scrap powder)與肉骨粉(flesh-bone powder)兩種，均為國產。
3. 含碳酸鹽肥料：包括白雲石粉(dolomite，CaO：43%, MgO：9.1%, $pH_{(1:5)}$：8.7)、蚵殼粉(oyster shell，CaO：32%, MgO：1.1%, $pH_{(1:5)}$：8.0)及試藥級碳酸鈣(片山試藥株式會社，大阪，日本。CaO：56%, MgO：0.26%, $pH_{(1:5)}$：8.5)。

二、供試質材的成分分析：

1. 主成分測定(結果如表一所示)
   (a) 全氮(N)：依肥料檢驗法—氮之測定[28]標準步驟測定。
   (b) 全磷酐(P_2O_5)：依肥料檢驗法—磷之測定[29]標準步驟測定。
   (c) 全氧化鉀(K_2O)：依肥料檢驗法—鉀之測定[30]標準步驟測定。
2. 有機質肥料及碳酸鹽鈣肥之$pH_{(1:5)}$測定：依有機質肥料分析法[31]測定。

三、供試質材有機質或有機碳含量測定：

每種供測樣品分別以乾灰化法、濕氧化法和元素分析法測定其有機質或有機碳之含量，每種分析均採三重複。本試驗同時取和光純藥工業株式會社生產之試藥級葡萄糖(glucose，$C_6H_{12}O_6$，C：40.00%, H：6.71%, O：53.28%)，蔗糖(sucrose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, C：42.11%, H：6.48%, O：51.41%)及乳糖(lactose monohydrate，$C_{12}H_{22}O_{11}\cdot H_2O$, C：40.00%, H：6.48%, O：53.29%)等三種純品，以濕氧化法和元素分析法測其有機碳含量，以作為標準品比對試驗；其中利用乾灰化法測得之有機質以LOI表示，利用濕氧化法測得之有機碳以OXC或OXC (heating)表示，利用元素分析儀測得之全碳以TC代表，而將經600℃乾灰化法去除有機質之灰分樣本，再以元素分析法測得者為無機碳(IC)，全有機碳(TOC)含量則由TC含量減IC含量而得。

1. 乾灰化法：參照肥料檢驗法—泥炭及腐植質材料之測定法[27]，測定供試質材之水分和灰分含量，再代入下式求得有機質含量(LOI%)。

$$\text{有機質(LOI)}\ \% = \frac{100\% - \text{水分}\% - \text{灰分}\%}{100\% - \text{水分}\%} \times 100\%$$

2. 濕氧化法：參照Walkley-Black方法[10]，測定供試質材之OXC含量。另設在加入濃硫酸使樣品液開始沸騰時，維持瓶內液溫150℃，繼續加熱五分鐘所得的測值以OXC (heating)表示：

$$\text{有機碳(OXC)或}(OXC_{(heating)})\%$$
$$= ((meq\ K_2Cr_2O_7 - meq\ FeSO_4)(0.003)) \div \text{樣品重量}(g) \times 100\%$$
$$= ((\text{空白組之}\ FeSO_4\ \text{滴定毫升數} - \text{樣品之}\ FeSO_4\ \text{滴定毫升數})(0.5)(0.003)(f)) \div \text{樣品重量}(g) \times 100\%$$

其中(1) f為以0.1 N $KMnO_4$標定之校正因子。(2) 0.003為每毫克當量$K_2Cr_2O_7$之消耗量相當於0.003 g碳原子之氧化量。

3. 元素分析法：利用元素分析儀(PERKIN ELMER, PE 2400, Massachusetts, USA)分析供試材料之全有機碳(TOC, total organic C)含量；

表一 供試質材之主成分分析、碳氮比及 pH 值

Table 1. The analysis of N, P_2O_5, K_2O, C/N and pH of materials used

Samples	N %	P_2O_5 %	K_2O %	CaO %	$pH_{(1:5)}$	C/N
Tea seed meal	1.79	1.25	0.22	0.14	5.4	25
Rice bran meal	2.37	3.98	1.49	0.03	4.6	5.7
Soybean meal	7.28	0.99	2.28	0.15	6.4	5.5
Castor pomace meal	7.28	3.17	1.37	0.24	6.2	7.0
Rape seed meal	5.92	2.31	1.47	0.34	5.6	7.0
Peanut meal	6.80	1.42	1.55	0.13	5.9	6.0
Sesame meal	7.65	3.22	1.18	4.30	5.7	5.6
Flesh bone powder	10.41	5.18	0.54	10.3	5.5	4.3
Fish scrap powder	7.88	5.01	1.01	17.6	6.2	4.3
Humic acid (reagent)	ND[1]	0.02	0.01	0.13	4.1	ND
Humic acid (fertilizer)	ND	0.02	0.01	3.20	3.8	ND
Potassium humate	ND	0.03	7.51	0.75	7.6	ND

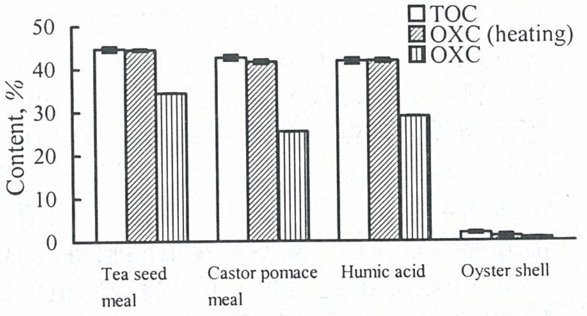
1 ND: Non-determined.

其操作條件包括(1)標準樣品：acetanilide (C_8H_9 NO)，C：71.09%、N：10.36%、O：11.84%；(2)樣品反應溫度為 925℃；銅線還原反應溫度為 640℃；(3)氣相層析分離管柱溫度為 82.4℃；(4) 操作程序：標準品(葡萄糖、蔗糖、乳糖)稱重 3 *mg*，供試質材樣品需粉碎均勻後稱重 3-6 *mg*，再以元素分析儀測定，每分析 10 個樣品，再以標準品校正，每個樣品分析時間為 300 秒。

結 果 與 討 論

一、加熱與否對濕氧化法之測值的影響

為瞭解加熱與否對濕氧化法測值的影響，本試驗先取苦茶粕、篦麻粕、蚵殼粉及肥料級之腐植酸，分別測其未經加熱之 OXC 及經加熱處理之 OXC (heating)值並比較之。圖一明確顯示，四種樣品之 OXC (heating)測值均明顯高於未經加熱處理之 OXC 值。由此可見，濕氧化法若未經加熱處理，僅能測得有機質肥料中可被氧化之有機碳的部分，而非全部存在的有機碳，而 OXC (heating)的測值則與 TOC 極為相近，因此，以本試驗“在開始沸騰時，瓶內液溫維持 150℃，繼續加熱五分鐘”所得之 OXC (heating)測值，較能反映出有機質肥料中有機碳之實際含量。



圖一 加熱與否對濕氧化法測得有機碳含量的影響

Fig. 1. The contents of organic carbon by wet oxidation method as affected by heating.

二、以濕氧化法與元素分析法測定三種標準品之有機碳含量的準確性

表二為標準品葡萄糖、蔗糖與乳糖分別以經加熱處理之濕氧化法及元素分析法測得之碳含量。結果顯示，濕氧化法之碳實測值與標準品之實際含量非常接近，而元素分析法之實測值與理論值雖亦十分接近，惟元素分析法之測值的標準偏差均較濕氧化法者為大。王和黃[32]認為元素分析儀所用樣品量少，且元素分析法所稱取之樣品量為濕氧化法之 1/10，因此，由於取樣不均而造成測值之變異性相對就較大。由上述的結果證實，元素分析方法和經加熱處理之濕化法均能準確反映純有機標準品的有機碳含量。

表二 濕氧化法三種標準品之比對試驗

Table 2. The comparative tests of three standard samples by wet oxidation and elemental analysis methods

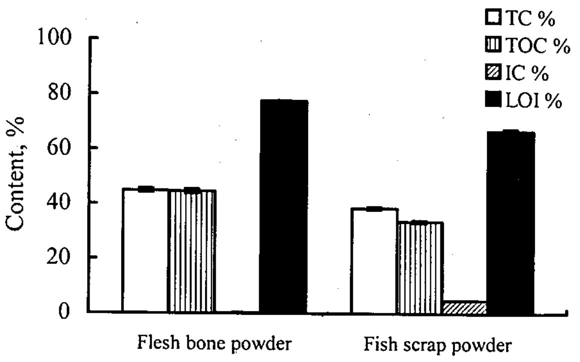
Formula		C %	Wet oxidation method		Elemental analysis method	
			C % (measured)	CV %	C % (measured)	CV %
Glucose	$C_6H_{12}O_6$	40.00	40.02 ± 0.10	0.25	40.36 ± 0.17	0.42
Sucrose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	42.11	42.22 ± 0.13	0.31	42.26 ± 0.47	1.11
Lactose monohydrate	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$	40.00	40.00 ± 0.22	0.55	40.40 ± 0.51	1.26

三、三種分析方法在測定有機質肥料之有機質含量的適宜性評估

1. 有機質肥料之有機質及不同型態碳含量

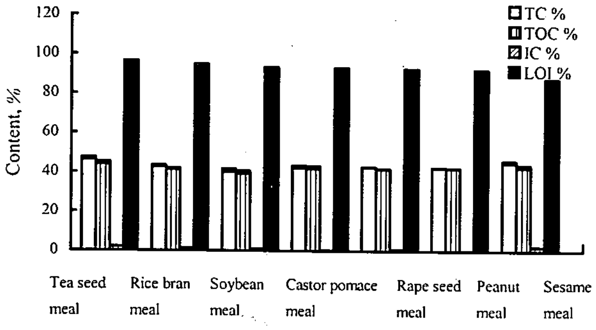
圖二為植物性油粕類有機質肥料中有機質(LOI)含量與不同型態碳含量間(TC、TOC與 IC)之比較。圖中顯示，除苦茶粕與芝麻粕之 IC 稍高外，其餘五種樣品之 TOC 與 TC 含量極為相近，由此可見植物性粕類所含之碳幾乎全為有機碳。圖三為動物性有機質肥料中 LOI 與 TC、TOC 及 IC 之含量，圖中顯示肉骨粉的無機碳含量甚微，故其所含的碳可說完全是有機碳，而魚粉以元素分析法所測得的全碳含量中，實際上包括了部分無機碳在內。圖四為腐植酸肥料其 LOI 與 TC、TOC 及 IC 之含量，可以發現腐植酸鉀的LOI 含量在三種供試腐植酸肥料中為最低(70.86%)者，但其 IC 含量卻為最高(2.56%)，而其餘兩組腐植酸肥料的 IC 含量均極低，故兩者所含之全碳可說是完全屬於有機型態。

供試之純植物性有機質肥料中，除芝麻粕(LOI：87%)外，其餘粕類以乾灰化法測得之有機質含量(LOI)均在90%以上(圖二)，而動物性的肉骨粉(LOI：78%)和魚粉及腐植酸類肥料(LOI：80-81%)之 LOI 值相對則較低(圖三和圖四)。圖中亦顯示，十二種供試材料雖均屬純有機質肥料，但其經 600℃ 灰化後所殘留之灰分，若再利用元素分析儀測定，均可測出含有或多或少的無機碳(IC)，其中又以魚粉的無機碳含量最高(4.87%)，而苦茶粕(2.12%)、芝麻粕(2.21%)



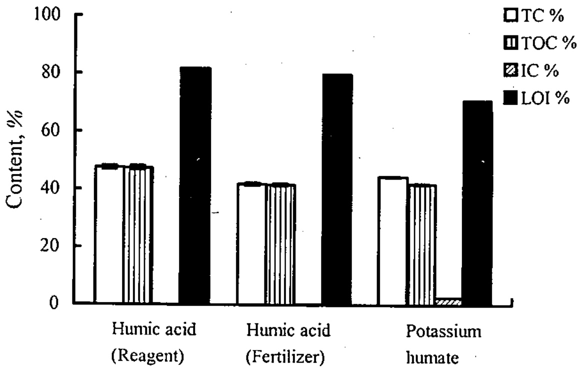
圖三 動物性有機質肥料中有機質含量與不同碳量間之比較

Fig. 3. The contents of organic matter (LOI) and different kinds of carbon in animal organic fertilizers.



圖二 粕類有機質肥料中有機質 (LOI) 與不同型態碳之含量

Fig. 2. The contents of organic matter (LOI) and different kinds of carbon in plant meal fertilizers.



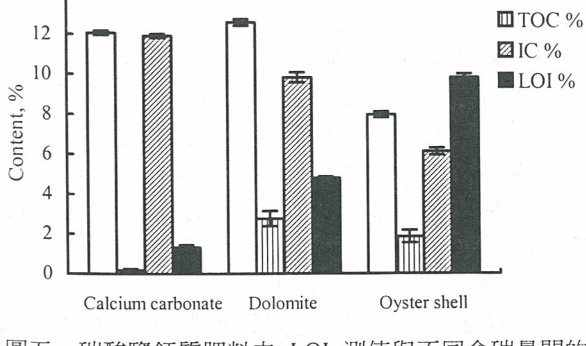
圖四 腐植酸肥料中有機質含量與不同碳量間之比較

Fig. 4. The contents of organic matter (LOI) and different kinds of carbon in humic acid fertilizers.

和腐植酸鉀(2.56%)亦含有超過 2.0%的無機碳，篦麻粕、菜籽粕、花生粕、肉骨粉和腐植酸之無機碳含量則均低於 1%。由此可見，供試有機質肥料中除絕大部分為有機碳(OC)外，尚含有或多或少的無機碳，而無機碳含量的多寡則與材質特性有關。Nelson 和 Sommers[10] 指出在含石灰質(鈣質)的土壤中，其土壤有機質之全碳量實際包括大部分的有機碳及少部分的無機碳，而其無機碳主要來自於碳酸鹽。由表二之成分分析可知,供試樣品均含或多或少的鈣成分,其中鈣含量以魚粉最高(CaO 17.6%)，肉骨粉次之(CaO 10.3%)，而供試之粕類樣品中則以芝麻粕鈣含量最高(CaO 4.3%)。雖然魚粉和芝麻粕與其他供試樣品相較，有較高的 IC 含量，惟肉骨粉 CaO 高達 10.3%，但其 IC 含量則相當低(0.27%)，是故有機質肥料中 CaO 含量與無機碳含量間並無絕對的相關。

2. 碳酸鹽對有機質或有機碳測定的影響

為了瞭解含碳酸鹽之肥料對有機質或有機碳含量分析方法測值的影響，本試驗亦選用白雲石粉、蚵殼粉和試藥級碳酸鈣作為試驗材料，其結果如圖五所示。圖中顯示，碳酸鹽鈣質肥料通常富含 $CaCO_3$ 或 $MgCO_3$，理論上其碳應該全屬無機碳，然本試驗將供試碳酸鹽肥料經 600℃灰化後之灰分，再利用元素分析儀測定，結果顯示對試藥級的碳酸鈣而言，其測得的全碳幾乎完全為無機碳，惟供試白雲石粉及蚵殼粉仍能測出含有部分的有機碳，其中蚵殼粉可能因蚵殼中仍有殘留之肉屑所致。值得注意的是，碳酸鹽鈣質肥料若以乾灰化法在溫度 600℃灰化至恆重後，仍可測得 LOI 值，即使全部為無機碳的純碳酸鈣亦有此現象。由此可見，乾灰化法實無法分辨有機碳和無機碳，且在幾無有機碳而全為無機碳的樣品中仍能測得 1.33%的 LOI，故以乾灰法測 LOI 時，對含碳酸鹽之有機質肥料而言，恐會造成高估有機質含量的現象。Giovannini 等人[33]提出無機之碳酸鹽需在溫度高於 500℃後才開始分解，所以 1.33% LOI 測值應來自於在 500-600℃溫度灰化時，部分碳酸鈣之分解量被算入 LOI 測值所致。



圖五 碳酸鹽鈣質肥料之 LOI 測值與不同含碳量間的比較

Fig. 5. The contents of organic matter (LOI) and different kinds of carbon calcium carbonate fertilizers.

3. 三種分析方法之比較及其適宜性

許多學者提出 Walkey-Black 濕氧化法僅能測得可被氧化的有機碳(OXC)含量，而無法測得全有機碳含量(TOC)[7-8, 18, 34]。表三為十二種供試材料以灰化法測得之 LOI 值，OXC (heating)及以元素分析法測得之 TOC 間之比值，結果顯示濕氧化法若經加熱處理，其所得之 OXC (heating)測值與全有機碳含量(TOC)非常接近，且其比值趨近於 1.0。

表三中亦顯示十二種供試肥料之 LOI/TOC 及 LOI/OXC (heating)的比值並非定值，約從 1.69 至 2.34 不等。若以有機質種類來劃分，植物性粕類的 LOI/TOC 比值平均為 2.20，而動物性的魚粉和肉骨粉之平均值為 1.86，腐植酸肥料則為 1.78 之間，同時植物類、動物類及腐植類有機質肥料的 LOI/OXC (heating)的平均比值，則分別為 2.22、1.87 和 1.82 (表四)，可見有機質來源及成分的不同，會影響 LOI/TOC 及 LOI/OXC (heating) 之比值。許多研究亦指出有機質材料之來源和種類不同，其有機碳與有機質間之轉換因子並不同[3, 5, 10, 23, 24, 35]。Nelson 和 Sommen[10] 指出有機質平均含 58%之有機碳，故由 Walkey-Black 濕氧化法測得之 OXC (heating) 值乘上 1.724，即可得有機質含量，而此轉換因子普遍被使用在利用 OXC 測值來估算土壤及肥料中之有機質含量。由本試驗的結果顯示，由 TOC 或 OXC (heating)值來估算有機質含量時，粕類有機質肥料的轉換因子約為 2.02-2.34 之間(平均 2.20)，動物性有機質肥料的轉換因子約為 1.74-2.00 之間(平均 1.86)，而腐植酸肥料則為 1.69-1.91 之間(平均 1.78)。由此可見，對來源及性質不同的有機質肥料而言，若以 Walkey-Black 濕氧化法測得之 OXC (heating)值乘上 1.724 之定值而估得有機質含量的方式，並不適當也不正確。由表四的結果可知，無論是

表三　有機質肥料以乾灰化法，濕氧化法和元素分析法測得之測值間的比較
Table 3. A comparison in organic fertilizers by using dry ash, wet oxidation and elemental analysis methods

Samples	TOC[1]/OXC (heating)[2]	LOI[3]/TOC	LOI/OXC (heating)
Tea seed meal	1.005 ± 0.012	2.159 ± 0.030	2.171 ± 0.011
Rice bran meal	0.999 ± 0.007	2.271 ± 0.021	2.270 ± 0.019
Soybean meal	0.995 ± 0.009	2.338 ± 0.045	2.327 ± 0.025
Castor pomace meal	1.023 ± 0.018	2.183 ± 0.036	2.234 ± 0.024
Rape seed meal	1.009 ± 0.008	2.215 ± 0.012	2.235 ± 0.030
Peanut meal	1.028 ± 0.010	2.182 ± 0.005	2.243 ± 0.017
Sesame meal	1.014 ± 0.006	2.023 ± 0.032	2.032 ± 0.040
Flesh bone powder	0.991 ± 0.008	1.738 ± 0.030	1.735 ± 0.024
Fish scrap powder	1.001 ± 0.018	1.986 ± 0.045	1.998 ± 0.057
Humic acid (reagent)	1.083 ± 0.017	1.725 ± 0.025	1.852 ± 0.002
Humic acid (fertilizer)	0.997 ± 0.007	1.913 ± 0.019	1.907 ± 0.021
Potassium humate	0.999 ± 0.007	1.692 ± 0.011	1.690 ± 0.012

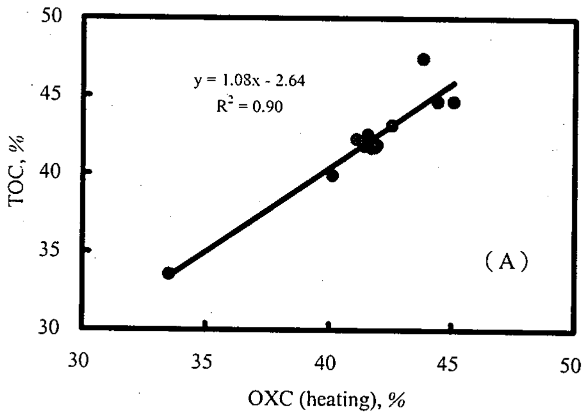
1 TOC: Total organic carbon.
2 OXC (heating): Oxidizable organic carbon by heating.
3 LOI: Loss-On-Ignition.

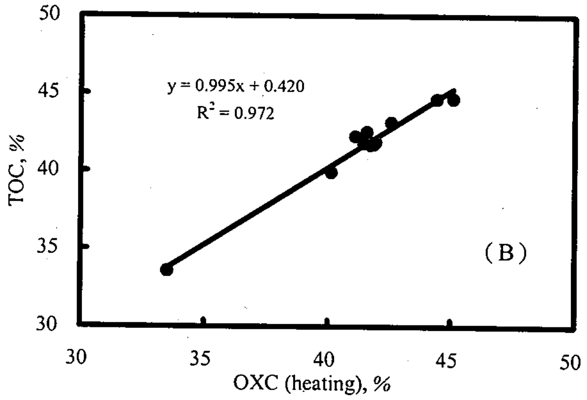
表四　不同種類有機質肥料以乾灰化法、濕氧化法和元素分析法測得之測值間的比較
Table 4. The test values of different types of organic fertilizers and comparison of test values by using dry ash, wet oxidation, and elemental analysis methods

Kind	LOI (%)	TOC (%)	OXC (heating) (%)	TOC/OXC (heating)	LOI/TOC	LOI/OXC (heating)
Plant-type (n = 7)	92.8	42.3	41.8	1.01	2.20	2.22
Animal-type (n = 2)	72.1	39.1	39.3	0.99	1.86	1.87
Humic-type (n = 3)	77.5	43.7	42.5	1.03	1.78	1.82
All (n = 12)	85.5	42.1	41.6	1.01	2.04	2.06

植物性、動物性或腐植酸類有機質肥料，其 TOC/OXC (heating)比值均趨近於 1.0，是故以濕氧化所得之 OXC (heating)測值來代表出有機質肥料之有機碳含量，將比以 OXC (heating)乘上轉換因子而得到有機質含量的方式來得有意義，且不受有機質材種類的影響。Tinsley[36] 與 Mebius[19] 亦發現濕氧化法若經加熱處理，其所得之 OXC(heating)測值即相當於 TOC。本試驗供試樣品以濕氧化法測定時，係經"開始沸騰時，瓶內液溫維持 150℃繼續加熱五分鐘"之修正處理過程，結果顯示所有供試樣品的 OXC (heating)測值與元素分析儀之 TOC 相當接近，且加熱時間僅需五分鐘，並不耗時。王與黃[31] 指出濕氧化法之測值較可靠，且具簡便及不需高貴儀器配備之優點，唯需注意加熱時間與溫度之控制，他們認為溫度的高低均會影響有機碳之測值。由於目前 $K_2Cr_2O_7$ 係實驗室管制藥品，其廢液需經特別處理，不可隨意棄置，故濕氧化法雖具有可靠簡便之優點，但其在使用上有其需顧慮之處。

圖六之(A)圖為供試十二種樣品(包括十一種有機質肥料及腐植酸鉀)，其全有機碳(TOC)





圖六 有機質肥料中全有機碳含量與可被氧化之有機碳含量 (經加熱處理) 間之相關性 (A) 12 種供試樣品 (B) 11 種供試樣品

Fig. 6. The relationship between the contents of total organic carbon (TOC) and oxidizable organic carbon (OXC, heating) in organic fertilizers. (A) 12 test samples, (B) 11 test samples.

與濕化法經加熱處理的測值 OXC (heating)間之相關圖。結果顯示兩者間有很好之相關性，且可得一次線性方程式 TOC = 1.08 (OXC (heating)) - 2.64 (R^2 = 0.90**) 。圖六之(B)圖為除去線外點(outliner)之試藥級腐植酸後，其餘十一種供試樣品，其全有機碳(TOC)與濕氧化法經加熱處理的測值 OXC (heating)間之相關圖。結果顯示，兩者間有更佳之相關性，其一次線性方程式 TOC = 0.995 OXC (heating) + 0.42 (R^2 = 0.97**)。Navarro 等人[7] 廣泛搜集都市、農業及工業生產之有機廢棄物，並以全自動微量分析法測 TOC，及以濕氧化法測 OXC，研究有機廢棄物之 TOC 與 OXC 間之相關性，結果得到回歸方程式為 TOC = 0.989 (OXC) + 4.678 (R^2 = 0.98**)；作者認為此方程式不僅適用於有機廢棄物，亦可適用於肥料或土壤。Sanchez-Monedero 等人[18] 亦以全自動微量分析法測 TOC，以濕氧化法測 OXC，研究五種不同腐植質萃取物之 TOC 與 OXC 間的相關性，結果得到兩者間之回歸方程式 TOC = 1.23 (OXC) + 0.35 (R^2 = 0.98**)，他們認為任何腐植質萃取物均可用此簡單之相關式將 OXC 轉換成 TOC。由上述前人研究得知，TOC 與 OXC (heating) 間之回歸方程式對於沒有元素分析儀設備的實驗室而言，實在是一種非常簡便之取代方式，此乃因元素分析儀雖較精密但卻很昂貴，而非為一般實驗室所能擁有。利用元素分析儀測定土壤或肥料中之全碳含量，其分析樣品需磨成極細均勻粉末狀，否則樣品顆粒太大而容易造成取樣不均，且該等耗材之維修保養費用較昂貴[8, 31]。本試驗測試之有機質肥料包括植物性粕類，動物性之魚粉和肉骨粉及腐植酸類有機質肥料等三大類，而所得到之 TOC 和 OXC (heating)間的相關性極佳，因此可藉由 TOC = 0.995 OXC (heating) + 0.42 (R^2 = 0.97**)的轉換式來推知各種有機質肥料中之全有機碳含量。同時，就同種類之純有機質肥料而言，亦可利用表三之 LOI/TOC 比值或 LOI/OXC (heating) 的比值，將有機碳含量轉換成有機質(LOI)含量。

結　論

供試之粕類有機質肥料以乾灰化法測得之 LOI 值比動物性肉骨粉和魚粉及腐植酸肥料高。乾灰化法之取樣量比濕氧化法和元素分析法多，因此，由於取樣不均所造成的試驗誤差相對較小，但本試驗以乾灰化法測定非有機質之碳酸鹽肥料時，亦可測得 LOI 值，是故將乾灰化法所損失之重量視為有機質含量並不正確。本試驗評估加熱與否對濕氧化法之 OXC 測值的影響，結果顯示，將液溫維持 150℃，繼續加熱五分鐘所得之 OXC (heating)測值高於未繼續加熱處理所得之 OXC 值，且 OXC (heating) 測值與由元素分析法所得之全有機碳(TOC)極為相近，可見加熱之濕氧化法可用以估算有機質肥料之全有機碳量，其一次線性方程式為 TOC = 0.995 OXC (heating) + 0.42 (R^2 = 0.97**)。本試驗結果亦顯示植物類，動物類和腐植酸類有機質肥料的 LOI/TOC 及 LOI/OXC (heating)比並非定值，故以傳統上將 Walkey- Black 濕氧化法測得之 OXC 或 OXC (heating)測值乘以定值來估算有機質含量的方式並無法正確的反映有機質的實際含量。元素分析法雖可測得有機質肥料之全碳、無機碳和全有機碳的含量，但該法使用的樣品量極少，可能因取樣不均而造成之誤差較大，且元素分析儀極為昂貴，並非一般實驗室都擁有此設備，故綜合本試驗的結果，

目前國家標準(CNS)所使用的乾灰化法的測值，並不能反映實際有機質肥料的有機質含量，而加熱濕氧化法之 OXC (heating)測值與有機質肥料之全有機碳含量極為接近，故以有機碳含量作為有機質肥料之品目標準將比有機質含量有意義。

參 考 文 獻

(1) G. Gregorich, M. R. Carter, D. A. Angers, C. M. Monreal and P.H. Ellist: Towards a minimum data set to assess soil organic matter quality in agricultural soils. *Can. J. Soil. Sci.*, **74**: 367-385 (1994).

(2) A. Bauer, and A. L. Black: Quantification of the effect of soil organic matter content on soil productivity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **58**: 185-193 (1994).

(3) M. B. David: Use of loss-on-ignition to assess soil organic carbon in forest soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **19**: 1593-1599 (1988).

(4) J. F. Gallardo, J. Saavedra, T. Martin-Patino and A. Millan: Soil organic matter determination. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **18**: 699-707 (1987).

(5) A. Goldin: Reassessing the use of loss-on-ignition for estimating organic matter content in noncalcareous soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **18**: 1111-1116 (1987).

(6) M. J. Donkin: Loss-on-ignition as estimator of soil organic carbon in an A-horizon forestry soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **22**: 233-241 (1991).

(7) A. F. Navarro, J. Cegarra, A. Roig and D. Garcia: Relationships between organic matter and carbon contents of organic wastes. *Biore. Technol.*, **44**: 203-207 (1993).

(8) 鄭智馨、簡宣裕、李艷琪、張愛華：堆肥中全有機態碳、氧化態碳與有機物質間之關係。*土壤與環境*，**3**: 345-352 (2000)。

(9) D. A. Storer: A simple high sample volume ashing procedure for determination of soil organic matter. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **15**: 759-792 (1984).

(10) A. J. Nelson and L. E. Sommers: Total carbon, organic carbon and organic matter. In: *Methods of Soil Aanalysis* (A. L. Page, R. H. Miller and D. R. Keeney eds.), Part 2, 2nd. ed. pp. 539-579. SSSA and ASA, Madison, WI, USA (1982).

(11) J. L. Richardson, and R. J. Bigler: Comparison of Walkley-Black and dry combustion organic carbon determinations in calcareous waterlogged North Dakota soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **13**: 175-183 (1982).

(12) M. C. Rabenhorst: Determination of organic and carbonate carbon in calcareous soils using dry combustion. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52: 965-969 (1988).

(13) K. S. Grewal, G. D. Buchan and R. R. Sherlock: A comparison of three methods of organic carbon determination in some New Zealand soils. *J. Soil Sci.*, **42**: 251-257 (1991).

(14) J. A. McKeague: *Manual on Soil Sampling and Methods of Analysis.* Soil Research Institute of Canada, Ontario, Canada (1976).

(15) A. Walkley: A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. *Soil Sci.*, **63**: 251-263 (1947).

(16) D. L. Heanes: Determination of total organic C in soils by an improved chromic acid digestion and spectrophotometric procedure. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **15**: 1191-1213 (1984).

(17) C. Ciavatta, L. Vittori and P. Sequi: Determination of organic carbon in soils and fertilizers. *Commum. Soil Sci. Plant Anal.*, **20**: 759-773 (1989).

(18) M. A. Sanchez-Monedero, A. Roig, J. Martinez-Pardo, J. Cegrarra and C. Paredes: A microanalysis method for determining total organic carbon in extracts of humic substances. Relationships between total organic carbon and oxidable carbon. *Biores. Technol.*, **57**: 291-295 (1996).

(19) L. J. Mebius: A rapid method for the determination of organic carbon in soil. *Anal. Chim. Acta.*, **22**: 120-124 (1960).

(20) J. G. Quinn and M. Salomon: Chloride interference in the dichromate oxidation of soil hydrolyzates. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **28**: 456 (1964).

(21) G. Giovannini, R. Riffaldi and R. Levi-Minizi: Determination of organic matter in sewage sludges. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **16**: 775-785 (1985).

(22) A. F. Navarro, J. Cegarra, A. Roig and M. P. Bernal: An automatic microanalysis method for the determination of organic carbon in wastes. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **22**: 2137-2144 (1991).

(23) F. E. Broadbent: The soil organic fraction. *Adv. Agron.*, **5**: 153-183 (1953).

(24) V. V. Ponomareva and T. A. Platnikova: Data on the degree of intramolecular oxidation of humus in various soil group (problem of the carbon to humus conversion factor). *Sov. Soil Sci.*, **7**: 924-933 (1967).

(25) M. C. Amacher, R. E. Henderson, R. H. Brupbacher and J. E. Sedberry Jr: Dichromate-oxidizable and total organic carbon contents of representative soils of the major soil areas of Louisiana. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **17**: 1019-1032 (1986).

(26) 經濟部標準檢驗局：*複合肥料*。中國國家標準 CNS 3076 類號 N3017，台北，臺灣 (1991)。

(27) 經濟部標準檢驗局：*肥料檢驗法-泥炭及腐植質材料之測定*。中國國家標準 CNS 13027 類號 N4149，台北，臺灣 (1992)。

(28) 經濟部標準檢驗局：*肥料檢驗法-氮之測定*。中國國家標準 CNS 8449 類號 N4085，台北，臺灣 (1985)。

(29) 經濟部標準檢驗局：*肥料檢驗法-磷之測定*。中國國家標準 CNS 8450 類號 N4086，台北，臺灣 (1992)。

(30) 經濟部標準檢驗局：*肥料檢驗法-鉀之測定*。中國國家標準 CNS 8451 類號 N4087，台北，臺灣 (1992)。

(31) 黃裕銘：*有機質肥料分析法*。肥料要覽。p.103-104。台灣省政府農林廳，臺中，臺灣 (1999)。

(32) 王銀波、黃裕銘：*有機質複合肥料中有機質成份測定方法之研究*。八十三年度農業綜合調整方案試驗研究期終報告，臺中，臺灣 (1994)。

(33) G. Giovannini, G. Poggio, and P. Sequi: Use of an automatic CHN analyzer to determine organic and inorganic carbon in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **6**: 39-49 (1975).

(34) M. Richter, G. Massen and I. Mizuno: Total organic carbon and oxidizable organic carbon by the Walkley-Black procedure in some soils of the Argentine Pampa. *Agrochimica*, **17**: 462-472 (1973).

(35) R. W. Ranney: An organic carbon-organic matter conversion equation for Pennsylvania surface soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **33**: 809-811 (1969).

(36) J. Tinsley: Determination of organic carbon in soils by dichromate mixtures. *Int. Congr. Soil Sci., Trans.* 4th (Amsterdam) **1**: 161-164 (1950).